

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2005-509685(P2005-509685A)

【公表日】平成17年4月14日(2005.4.14)

【年通号数】公開・登録公報2005-015

【出願番号】特願2003-545667(P2003-545667)

【国際特許分類第7版】

C 0 7 F 9/53

C 0 7 F 9/58

C 0 8 F 2/46

C 0 8 F 10/00

【F I】

C 0 7 F 9/53

C 0 7 F 9/58 B

C 0 8 F 2/46

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月21日(2004.7.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

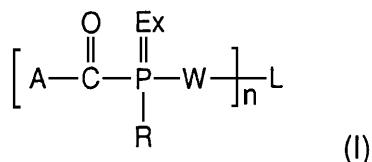
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式I:

【化1】



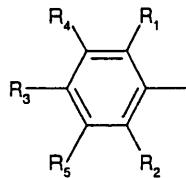
〔式中、

Eは、O又はSであり、×は、O又は1であり、

Aは、シクロペンチル、シクロヘキシリル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシリル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であり(ここで、シクロベンチル、シクロヘキシリル、ナフチル、ビフェニリル、アントラシリル、あるいはO、S若しくはNを含む五若しくは六員ヘテロシクリル環は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁~C₄アルキル若しくはC₁~C₄アルコキシで置換されている)；あるいは

Aは、基：

【化2】



(式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、 CF_3 又はハロゲンであり、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 若しくはハロゲンであるか、又は基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 若しくは R_5 のうち二つは、一緒になって、 O 、 S 又は NR_{14} で中断され得る $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンを形成する)

で示される基であり、

R は、非置換であるか、又は $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニル、フェニル、 CN 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 、 $C(O)N(R_{14})_2$ 、 $OC(O)R_1$ 、 $OC(O)OR_{11}$ 、 $N(R_{14})C(O)N(R_{14})$ 、 $OC(O)NR_{14}$ 、 $N(R_{14})C(O)OR_{11}$ 、ハロゲン、 OR_{11} 、 SR_{11} 若しくは $NR(R_{12})(R_{13})$ で置換された $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；

不連続の O 、 S 又は NR_{14} で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 、 CN 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 若しくは $C(O)N(R_{14})_2$ で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル；

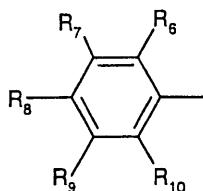
非中断であるか、又は不連続の O 、 S 若しくは NR_{14} で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；

非中断であるか、又は不連続の O 、 S 若しくは NR_{14} で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_5 \sim C_{24}$ シクロアルケニル；非置換であるか、又はアリール基において $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ若しくはハロゲンで置換された $C_7 \sim C_{24}$ アリールアルキル；

非中断であるか、又は O 、 S 若しくは NR_{14} で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_4 \sim C_{24}$ シクロアルキル； $C_8 \sim C_{24}$ アリールシクロアルキル、又は $C_8 \sim C_{24}$ アリールシクロアルケニルであり；あるいは

 R は、式：

【化3】



(式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；不連続の O 、 S 又は NR_{14} で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OH 、 SH で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； SR_{11} 若しくは $N(R_{12})(R_{13})$ 、 OR_{11} 、フェニル、又はハロゲンである)

で示される基であり、

 W は、 $-CO-O-$ 又は $-CO-N(R_{15})-$ であり、

Lは、2、3若しくは4価の結合基であり、

nは、2、3又は4の数であり、

R₁₁は、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₃～C₈シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又はO若しくはSで1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであり、

R₁₂及びR₁₃は、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₃～C₈シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₂₀アルキルであるか、あるいはR₁₂及びR₁₃は、一緒になって、非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で中断されたC₃～C₅アルキレンであり、

R₁₄は、水素、非置換であるか、一つ以上のC₁～C₄アルキルで置換されたフェニル、C₁～C₁₂アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続のO若しくはSで1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換されたC₂～C₁₂アルキルであり、

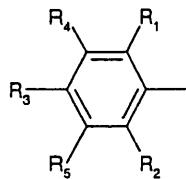
R₁₅は、水素、C₁～C₂₀アルキル、非置換であるか、又はC₁～C₄アルキルで1回以上置換されたフェニルである】

で示される化合物。

【請求項2】

Aが、基：

【化4】



であって、

Eが、O又はSであり、xが、0又は1であり、

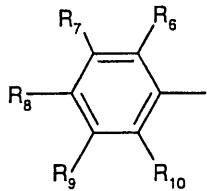
R₁及びR₂が、互いに独立して、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁、CF₃若しくはハロゲンであり；

R₃、R₄及びR₅が、互いに独立して、水素、C₁～C₁₂アルキル、OR₁₁若しくはハロゲンであり；

Rが、非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₁～C₁₂アルキル；不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、CN、OR₁₁、C(O)R₁₁、C(O)OR₁₁、C(O)N(R₁₄)₂で置換されたC₂～C₁₂アルキル；非中断であるか、又は不連続のOで1回以上中断され、かつ非置換であるか、又はOR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₂～C₁₂アルケニル；ベンジル；非中断であるか、又はO、S若しくはNR₁₄で1回以上中断され、かつ非置換であるか、又是OR₁₁、SR₁₁、N(R₁₂)(R₁₃)若しくはC₁～C₁₂アルキルで置換されたC₄～C₈シクロアルキル；C₈～C₁₂アリールシクロアルキルであるか、あるいは

Rが、式：

【化 5】



(式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_{11} 、フェニル又はハロゲンである)

で示される基であり、

Wが、-CO-O-又は-CO-N(R₁₅)であり、

Lが、2又は3価の結合基であり、

n が、2 又は 3 の数であり、

R_{11} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、フェニル又はベンジルであり、

R_{12} 及び R_{13} が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであるか；あるいは R_{12} 及び R_{13} が、一緒になって、ピペリジノ、モルホリノ又はピペラジノであり；

R_{14} が、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり；

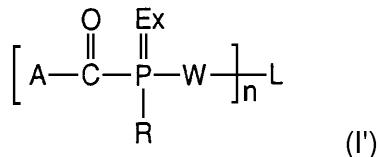
R_{15} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1回以上置換されたフェニルである。

請求項 1 記載の式 I の化合物。

【請求項3】

式 I' :

【化 6】



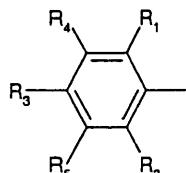
(式中、

E は 0 であり、x は 0 又は 1 であり；

Aは、シクロペンチル、シクロヘキシリ、ナフチル、ビフェニリル、アントラシリル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であり（ここで、該基シクロペンチル、シクロヘキシリ、ナフチル、ビフェニリル、アントラシリル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環は、非置換であるか、若しくはハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₄アルコキシで置換されている）；あるいは

A が、 基 :

【化 7】



(式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、 CF_3 又はハロゲンであり；

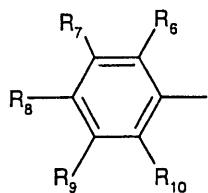
R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、又はハロゲンであり；

基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 又は R_5 のうち二つは、一緒になって、 O 、 S 又は NR_{14} で中断され得る C_{12} アルキレンを形成する)

で示される基であり、

R が、式：

【化8】



(式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；

不連続な O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、 OH 、 SH 、 SR_{11} 若しくは $N(R_{12})(R_{13})$ で置換されていた $C_2 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_1 、フェニル又はハロゲンである)

で示される基であり；

W は結合であり；

L は 2、3 又は 4 倍の結合基であり；

n は 2、3 又は 4 の数であり；

R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は O 若しくは S で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{12} 及び R_{13} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{12} 及び R_{13} は、一緒になって、非中断であるか、又は O 、 S 若しくは NR_{14} で中断された $C_3 \sim C_5$ アルキレンであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続の O 若しくは S で中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続の O 若しくは S で中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{15} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 1 回以上置換されたフェニルである]

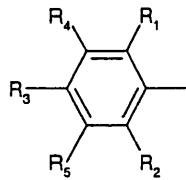
で示される化合物。

【請求項 4】

E が O であり、 x が 1 であり；

A が、基：

【化9】

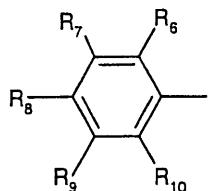


[式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、C₁～C₄アルコキシ又はC₁である；R₃、R₄及びR₅は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ又はC₁である]

であり；

Rが、式：

【化10】



[式中、R₆、R₇、R₈、R₉及びR₁₀は、互いに独立して、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシ、フェニル又はC₁である]

で示される基であり；

Wが結合であり；

Lが2価の結合基であり；

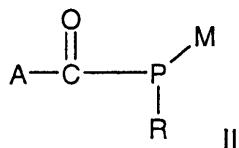
nが2の数である、

請求項3記載の式I'の化合物。

【請求項5】

式II：

【化11】



(式中、A及びBは、請求項1に定義のとおりであり、MはLi⁺、Na⁺又はK⁺、好ましくはLi⁺である)

で示される化合物を、結合化合物

Hal-L-[Hal]_m 又は Hal-W-L-[W-Hal]_m

(式中、LおよびWは、請求項1又は3に定義のとおりであり、mは1、2又は3である)と反応させ、対応するホスフィン(x=0である、式Iの化合物である)を酸化することによる、式IおよびI'の化合物の調製法。

【請求項6】

(a)エチレン性不飽和光重合性化合物の少なくとも1種類と、

(b)光開始剤として、式I又はI'で示される化合物の少なくとも1種類と、を含む光硬化性組成物。

【請求項7】

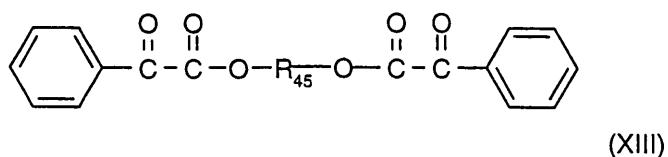
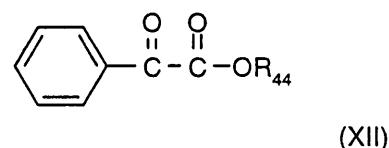
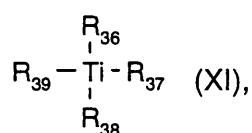
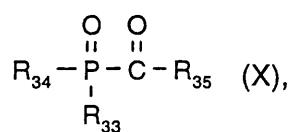
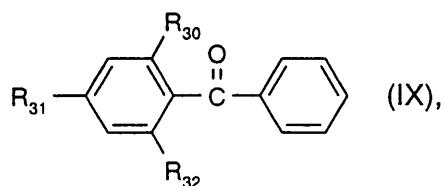
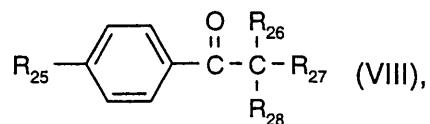
成分(a)及び(b)に加えて、さらなる光開始剤(c)、又はさらなる添加剤(d)

を含む、請求項 6 記載の光硬化性組成物。

【請求項 8】

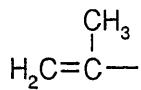
さらなる光開始剤 (c) として、式VIII、IX、X、XI、XII、XIII：

【化 1 2】



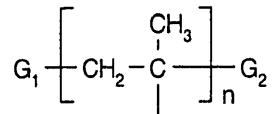
[式中、R₂₅は、水素、C₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、-OC₂H₂CH₂-OR₂₉、モルホリノ、SC₂H₃、基：

【化 1 3】



又は基：

【化 1 4】



であり；

nは、2～10の値を有し、

G₁及びG₂は、互いに独立して、ポリマー単位の末端基、特に水素又はCH₃であり；R₂₆は、ヒドロキシリル、C₁～C₁₆アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ又は-O(C₂H₂C₂H₂O)_m-C₁～C₁₆アルキルであり；

R₂₇及びR₂₈は、互いに独立して、水素、C₁～C₆アルキル、フェニル、ベンジル、C₁～C₁₆アルコキシ若しくは-O(C₂H₂C₂H₂O)_m-C₁～C₁₆アルキルであるか、又はR₂₇及びR₂₈は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、シクロヘキシリ環を形成し、ここで、R₂₆、R₂₇及びR₂₈は、同時にすべてがC₁～C₁₆アルコキシ又は-O(C₂H₂C₂H₂O)_m-C₁～C₁₆アルキルではなく、

mは、1～20の数であり；

R₂₉は、水素、

【化15】



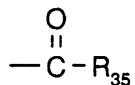
であり；

R₃₀及びR₃₂は、互いに独立して、水素又はメチルであり；

R₃₁は、水素、メチル又はフェニルチオ（ここで、フェニルチオ基のフェニル環は、非置換であるか、又は4-、2-、2、4-若しくは2、4、6-位がC₁～C₄アルキルで置換されている）であり；

R₃₃及びR₃₄は、互いに独立して、C₁～C₂₀アルキル、シクロヘキシリ、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁～C₁₂アルキル若しくはC₁～C₁₂アルコキシで置換されている）であるか、あるいはR₃₃は、S又はNを含む五若しくは六員複素環であるか、あるいは

【化16】



であり；

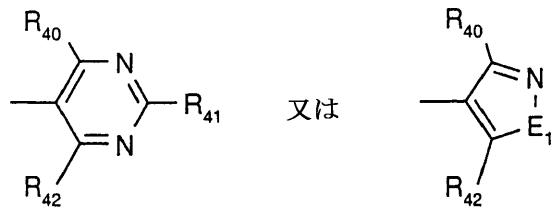
R₃₅は、シクロヘキシリ、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁～C₄アルキル若しくはC₁～C₁₂アルコキシで置換されている）であるか、あるいはR₃₅は、S又はNを含む五若しくは六員複素環であり；

R₃₆及びR₃₇は、互いに独立して、非置換シクロペニタジエニル、又はC₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシリ若しくはハロゲンで1、2若しくは3回置換されたシクロペニタジエニルであり；

R₃₈及びR₃₉は、互いに独立して、チタン-炭素結合に対する二つのオルト位のうち少なくとも一つがフッ素原子又はCF₃で置換されており、かつ芳香環が、非置換ピロリニル、又は一つ若しくは二つのC₁～C₁₂アルキル、ジ(C₁～C₁₂アルキル)アミノメチル、モルホリノメチル、C₂～C₄アルケニル、メトキシメチル、エトキシメチル、トリメチルシリル、ホルミル、メトキシ若しくはフェニルで置換されたピロリニルをさらなる置換基として含んでもよいフェニル；又はポリオキサアルキルであるか、あるいは、

R₃₈及びR₃₉は、

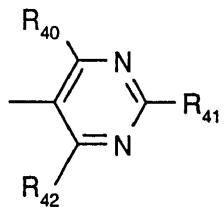
【化17】



であり；

R_{40} 、 R_{41} 及び R_{42} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、非置換フェニル、又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルチオで置換されたフェニル、又はビフェニルであり、ここで R_{40} 及び R_{42} は、同時に両方が水素ではなく、基

【化18】



において、基 R_{40} 又は R_{42} の少なくとも一つが、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4個のO原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシリオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ又はベンジルオキシであり；

E_1 は、O、S又はNR₄₃であり；

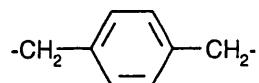
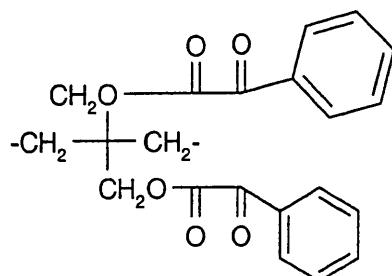
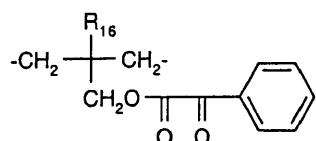
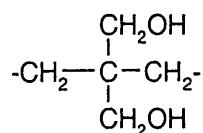
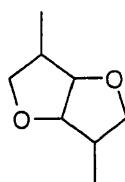
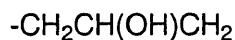
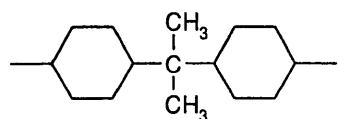
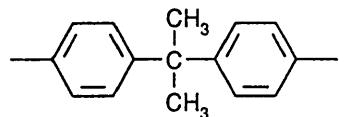
R_{43} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル又はシクロヘキシリルであり；

R_{44} は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、不連続のOで1回以上中断された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

R_{45} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_8$ アルケニレン、 $C_4 \sim C_8$ アルキニレン、シクロヘキシレン、-O-、-S-若しくは-NR₄₆-で1回以上中断された $C_4 \sim C_{40}$ アルキレンであるか、又はフェニレンであり、あるいは

R_{45} は、

【化19】



から選ばれる基であり；

R₄₆は、水素、C₁～C₁₂アルキル又はフェニルである]で示される化合物の少なくとも1種類またはその混合物を含む、請求項7記載の光硬化性組成物。

【請求項9】

200nmからIR領域の波長範囲内の光による照射によって、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させるための光開始剤としての、請求項1記載の式IまたはI'の化合物の使用。

【請求項 10】

エチレン性不飽和二重結合の少なくとも一つを有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させる方法であって、請求項4記載の組成物を、200nmからIR領域、好ましくは200～600nmの範囲の光で照射することを含む方法。

【請求項 11】

着色又は着色されていない表面コーティング、光ファイバーコーティング、印刷インキ、グラスファイバーコーティング、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉末コーティング、印刷版、接着剤、歯科材料、光導波管、光学スイッチ、色彩試験システム、複合材料、グラスファイバーケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルターの製造のための；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料、光造形印刷法による三次元的物体、写真製版、画像記録材料、特にホログラフィー記録のための画像材料の製造のための；脱色材料、特に画像記録材料用脱色材料の製造のための；マイクロカプセルを用いた画像記録材料の製造のための、請求項6記載の組成物の使用。

【請求項 12】

少なくとも一つの表面が請求項4記載の組成物で被覆されている被覆基板。